



PCT/FR2004/001680

REÇU	04 OCT. 2004
OMPI	PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 07 JUIL. 2004

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

REMISSION DES PIÈCES

DATE

03 JUIL 2003

LIEU

69 INPI LYON

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

0308117

03 JUIL 2003

Vos références pour ce dossier

(facultatif) JLP/JSP/DL BFF 03L0064 (R03100)

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

CABINET LAVOIX
62 Rue de Bonnel
69448 LYON CEDEX 03

Confirmation d'un dépôt par télécopie

N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

Demande de certificat d'utilité

Demande divisionnaire

Demande de brevet initiale

Date

--	--	--	--	--	--	--

ou demande de certificat d'utilité initiale

Date

--	--	--	--	--	--	--

Transformation d'une demande de brevet européen *Demande de brevet initiale*

Date

--	--	--	--	--	--	--

Date

--	--	--	--	--	--	--

Date

--	--	--	--	--	--	--

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Charges minérales destinées à améliorer la matité des polymères thermoplastiques

**4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE**

Pays ou organisation

Date

--	--	--	--	--	--

 N°

Pays ou organisation

Date

--	--	--	--	--	--

 N°

Pays ou organisation

Date

--	--	--	--	--	--

 N°

S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

Personne morale Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

RHODIA PERFORMANCES FIBRES

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

--	--	--	--	--	--

Avenue de l'Hermitage

Domicile
ou
siège

Rue

16 212231 SAINT LAURENT BLANGY

Code postal et ville

FRANCE

Pays

Française

Nationalité

N° de télécopie (facultatif)

N° de téléphone (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REPRISE DES PIÈGES	Réserve à l'INPI
DATE	3 JUIL 2003
IEU	69 INPI LYON
N° D'ENREGISTREMENT	0308117
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE	
<p>Nom : SCHOULLER</p> <p>Prénom : Jean-Philippe</p> <p>Cabinet ou Société : CABINET LAVOIX</p>	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue : 62 Rue de Bonnel
	Code postal et ville : 16 9 14 14 18 LYON CEDEX 03
	Pays : FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	04 78 60 52 84
N° de télécopie (facultatif)	04 78 60 90 89
Adresse électronique (facultatif)	
7 INVENTEUR (S)	
<p>Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques</p> <p>Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes</p> <p><input type="checkbox"/> Oui</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)</p>	
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
<p>Établissement immédiat ou établissement différé</p> <p><input checked="" type="checkbox"/></p> <p><input type="checkbox"/></p>	
<p>Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)</p> <p><input type="checkbox"/> Oui</p> <p><input type="checkbox"/> Non</p>	
<p>Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt</p>	
<p>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</p> <p><input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)</p> <p><input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/></p>	
<p>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</p> <p><input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences</p>	
<p>Le support électronique de données est joint</p> <p><input type="checkbox"/></p> <p>La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe</p> <p><input type="checkbox"/></p>	
<p>Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes</p>	
<p>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</p> <p>CABINET LAVOIX</p> <p>Mandataire Jean-Philippe SCHOULLER</p> <p>CPI N° 00-0409</p> <p><i>J.P. Schouller</i></p>	
<p>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</p> <p><i>D. G. L. 2003</i></p>	

[0001] La présente invention concerne l'utilisation de mélanges de charges minérales destinées à améliorer la matité de compositions de polymères thermoplastiques. L'invention concerne également les compositions de polymères thermoplastiques comprenant ces mélanges de charges minérales comme agent de matité, ainsi que les fils, fibres, filaments et articles obtenus à partir de ces compositions.

10

[0002] Les polymères thermoplastiques sont largement utilisés depuis de nombreuses années, notamment dans le domaine textile sous forme de fils, fibres et filaments, en tant qu'agents de substitution des produits naturels, en raison de la moindre disponibilité et/ou du coût plus élevés de ces derniers.

15

[0003] Cependant, la substitution de produits naturels par des polymères thermoplastiques entraîne des différences de qualité des produits finis, tant au niveau résistance mécanique, chimique, qu'au niveau du toucher, de l'aspect extérieur, etc.

20

[0004] Si de nombreux progrès sont déjà notoires pour ce qui concerne les aspects de résistances mécanique et chimique, il est souvent objecté par le consommateur final une brillance excessive des polymères thermoplastiques, notamment lorsqu'ils sont sous forme de fibres, par rapport à leurs homologues naturels

25

[0005] C'est pourquoi, depuis de nombreuses années, on recherche à matifier le plus possible les polymères thermoplastiques, c'est-à-dire leur donner un aspect plus mat, ou encore moins brillant.

30

[0006] L'art antérieur fournit de nombreux procédés permettant d'améliorer la matité de polymères thermoplastiques et il est connu en particulier que l'incorporation de charges minérales comme le dioxyde de titane (TiO_2) ou le sulfate de zinc (ZnS) dans des fibres synthétiques, par exemple le polyamide ou le polyester, peut conduire

à des indices de matité qui sont relativement satisfaisants, voire acceptables pour la plupart des utilisations.

5 [0007] En effet, parmi les additifs susceptibles de conférer une grande matité à une composition polymère thermoplastique, le dioxyde de titane semble être aujourd'hui celui offrant le meilleur indice de matité, à quantité égale d'additifs. Pour encore augmenter la matité de polymères thermoplastique et notamment des polyamides, il pourrait être envisagé d'augmenter le taux de TiO_2 dans la composition polymère.

10 [0008] On s'aperçoit cependant qu'une augmentation de la quantité de dioxyde de titane n'entraîne qu'une très faible augmentation de la matité, et surtout, qu'avec des taux relativement élevés en dioxyde de titane, les caractéristiques physiques des compositions polymères thermoplastiques ainsi que leur processabilité tendent à 15 diminuer fortement.

20 [0009] Outre l'altération des propriétés mécaniques et une moins bonne processabilité, une augmentation de la quantité de charges dans des compositions polymères présente également l'inconvénient d'augmenter de manière sensible le coût du produit fini.

25 [0010] Il subsiste par conséquent un besoin pour des compositions polymères thermoplastiques présentant une matité supérieure à celle connue de l'art antérieur, et dont le pourcentage pondéral de charge de matité soit compatible avec les applications recherchées et avec la processabilité et les caractéristiques physiques.

30 [0011] La littérature fournit de nombreux exemples de polymères thermoplastiques comprenant diverses charges minérales, permettant de conférer auxdits polymères des propriétés d'ignifugation, de fluorescence, d'opacité, de blanchiment, de matité, de porosité, etc.

[0012] Ainsi, le brevet US 6 071 612 divulgue des fils, fibres ou filaments de polyester comprenant du sulfure de zinc (ZnS , dans des proportions comprises entre 0,1% et 3% en poids) ou encore un mélange $TiO_2 + ZnS$. Deux exemples montrent

qu'un mélange $TiO_2 + ZnS$ représentant un total de 2,17% et 2,4% en poids par rapport au poids total de polymère, permet d'augmenter la blancheur et le toucher de compositions polyester. Il est en effet connu que les compositions à base de polyester ont tendance à jaunir et l'on recherche précisément à augmenter la blancheur de ces compositions.

5 [0013] C'est ainsi qu'il est démontré que le sulfure de zinc augmente notamment la blancheur de compositions polyester, blancheur exprimée en termes de luminescence. Cette notion de blancheur est cependant sans rapport avec l'aspect mat qui est recherché dans la présente demande de brevet. L'homme du métier sait 10 apprécier et différencier l'aspect plus ou moins mat de deux "blancs" similaires.

15 [0014] La demande de brevet WO-A1-99/67451 enseigne que l'ajout de sulfure de zinc, au lieu d'oxyde de titane, dans un polymère thermoplastique permet de réduire de manière significative l'abrasion des lames des couteaux utilisées pour couper les fibres destinées au flockage. La quantité de sulfure de zinc ajoutée dans le polymère est de 1,5% en poids dans les exemples. Cette quantité est présentée comme suffisant pour 20 obtenir une matité similaire au même polymère chargé à 1,5% en TiO_2 .

25 [0015] La demande de brevet JP-50123097 décrit l'utilisation, comme agent de matité d'un complexe dioxyde de titane / silice préparé par oxydation simultanée des chlorures correspondants. Il n'est pas question ici de mélange de charges minérales, mais plutôt de former un nouveau type de charge minérale utilisable comme agent de matité.

30 [0016] Le brevet DD 273 843 divulgue quant à lui un procédé de matification de fibres polymères polyamide ou polyester dans lequel une partie du dioxyde de titane est remplacé par du sulfate de baryum, pour des raisons d'ordre purement économique. L'effet matifiant est mesuré à l'aide de l'indice de "blancheur de Taube" et est jugé comparable à celui du dioxyde de titane seul, pour des quantités totales en charges minérales de 1,0% et 1,3% en poids.

[0017] Ainsi, un premier objectif de la présente invention consiste à fournir des charges minérales permettant d'obtenir une matité améliorée de polymères thermoplastiques.

5 [0018] Un autre objectif de la présente invention consiste à fournir des charges minérales permettant d'obtenir une matité améliorée de polymères thermoplastiques, par rapport à la matité obtenue avec une quantité égale de TiO_2 seul.

10 [0019] D'autres objectifs encore apparaîtront dans la description détaillée de l'invention qui suit.

15 [0020] Les inventeurs ont découvert de manière surprenante que les objectifs exposés ci-dessus peuvent être atteints en totalité ou en partie en utilisant, comme additif dans des compositions polymères thermoplastiques, un mélange de charges minérales afin d'améliorer le degré de matité desdites compositions polymères.

20 [0021] Plus précisément, l'invention concerne tout d'abord l'utilisation d'un mélange de charges minérales comme additif dans des compositions polymères thermoplastiques, pour améliorer la matité desdites compositions, caractérisé en ce que le mélange comprend au moins deux charges minérales choisies parmi le sulfure de zinc (ZnS), le dioxyde de titane (TiO_2), le sulfate de baryum ($BaSO_4$), la silice (SiO_2), l'oxyde d'alumine, le kaolin, le carbonate de calcium, le sulfate de calcium et les argiles matifiantes.

25 [0022] Dans la présente description, le terme "matité" doit être compris comme le terme contraire ou s'opposant à "brillance". Par "argiles matifiantes", on entend les argiles connues de l'homme du métier et utilisées comme agent de matité dans les compositions polymères thermoplastiques.

30 [0023] Les inventeurs ont en effet découvert que l'utilisation d'un mélange d'au moins deux charges minérales parmi celles listées ci-dessus, en tant qu'additif dans une composition polymère thermoplastique, permet d'obtenir une matité comparable voire supérieure à la matité qui aurait été obtenue par addition d'une quantité égale

dans la même composition polymère thermoplastique, d'un seul agent de matité, en particulier de dioxyde de titane seul.

[0024] Les charges minérales utilisées en mélange comme agent de matité se présentent généralement sous forme de particules de faible taille, de préférence micrométrique, ou inférieure au micromètre. La taille des particules doit en effet rester compatible avec les contraintes de mises en œuvre des compositions polymères thermoplastiques et notamment pour la préparation de fils, fibres, filaments.

[0025] En outre, ces particules peuvent avantageusement être revêtues ou enrobées, par exemple afin de les protéger contre diverses attaques chimiques ou physiques, ou encore afin de les rendre inertes vis-à-vis des divers composants dans lesquels elles sont incorporées. L'agent de revêtement ou d'enrobage sera choisi parmi les agents connus de l'homme du métier, et devra en outre ne pas interférer avec les propriétés intrinsèques de matité des diverses charges minérales utilisées.

[0026] Il peut également être avantageux d'utiliser des charges minérales sous forme de particules revêtues ou enrobées sur un support qui sera de préférence minéral, comme par exemple la silice, l'alumine, etc.

[0027] Selon un mode de réalisation préféré, la présente invention concerne l'utilisation d'un mélange de charges minérales comme additif dans des compositions polymères thermoplastiques, pour améliorer la matité desdites compositions, caractérisé en ce que le mélange comprend au moins deux charges minérales choisies parmi le sulfure de zinc (ZnS), le dioxyde de titane (TiO_2), le sulfate de baryum ($BaSO_4$), et la silice (SiO_2).

[0028] On préfère pour l'utilisation décrite ci-dessous les mélanges comprenant deux charges minérales, ou trois charges minérales, voire quatre charges minérales, et en particulier les mélanges comprenant deux charges minérales (mélanges binaires) choisis parmi ceux comprenant du sulfure de zinc et du dioxyde de titane, du sulfure de zinc et du sulfate de baryum, du sulfure de zinc et de la silice, et ceux comprenant du dioxyde de titane et de la silice.

[0029] Les mélanges tout particulièrement préférés pour l'utilisation selon la présente invention sont ceux qui comprennent du sulfure de zinc et du dioxyde de titane, et ceux qui comprennent du dioxyde de titane et de la silice.

5 [0030] Selon la présente invention, le mélange de charges minérales décrit ci-dessus est utilisé comme agent de matité, et à cet égard est mis en œuvre en tant qu'additif dans des compositions polymères, en particulier dans des compositions polymères thermoplastiques, par exemple telles que celles utilisées dans le domaine textile pour l'élaboration de fils, fibres, filaments et articles textiles, mais aussi dans de
10 nombreux autres domaines où l'on recherche la matité de compositions polymères mises en œuvre par laminage, pultrusion, extrusion, extrusion-soufflage, etc.

15 [0031] Le mélange de charges minérales utilisé comme agent de matité peut avantageusement être utilisé comme additif par exemple dans des formulations d'ensimage de fils, fibres et filaments, etc.

20 [0032] Selon un mode de réalisation particulier l'invention, la proportion en poids du mélange de charges minérales par rapport au poids total de la composition polymère est supérieure à 1,5%, de préférence supérieure ou égale à 2%, de préférence encore supérieure ou égale à 2,5% en poids.

25 [0033] Pour des raisons de propriétés chimiques, physiques et mécaniques, la proportion en poids de charges minérales, utilisées comme agent de matité, par rapport au poids total de la composition polymère est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 7%, avantageusement inférieure à 4% en poids.

30 [0034] Selon la présente invention il est ainsi possible d'utiliser un mélange de charges minérales comme décrit plus haut, chacune des charges constituant le dit mélange étant présentes en toutes proportions. À titre d'exemples, et de manière non limitative, les charges minérales des mélanges binaires seront mises en œuvre dans l'utilisation de l'invention dans des proportions en poids variant de 1:99 à 99:1, de préférence de 20:80 à 80:20, notamment de 40:60 à 60:40, plus spécifiquement dans des proportions en poids de l'ordre de 50:50.

[0035] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, celle-ci concerne l'utilisation d'un mélange de charges minérales, comme agent de matité de compositions polymères thermoplastiques, caractérisée en ce que le mélange comprend du dioxyde de titane et du sulfure de zinc, en toutes proportions.

5

[0036] Il a en outre été découvert de manière surprenante que l'utilisation du mélange de charges minérales tel que défini précédemment engendre, dans les compositions polymères thermoplastiques dans lesquels il est ajouté, un degré de matité comparable ou supérieur à celui obtenu en utilisant une seule charge minérale 10 choisie parmi le dioxyde de titane, le sulfure de zinc, le sulfate de baryum ou la silice.

[0037] En particulier, il a pu être observé un effet synergique tout à fait intéressant entre le dioxyde de titane et le sulfure de zinc, notamment lorsque ces charges sont utilisées dans un ratio égal ou voisin de 1. Le degré de matité observé avec une 15 quantité de mélange 1:1 de TiO_2/ZnS est supérieur à celui observé avec une quantité égale de TiO_2 seul ou une quantité égale de ZnS seul.

[0038] D'autres effets synergiques comparables ont également pu être observés avec d'autres mélanges de charges minérales, comme par exemple, les mélanges 20 $ZnS / BaSO_4$, $ZnS / BaSO_4 / TiO_2$, ZnS / SiO_2 , $ZnS / SiO_2 / TiO_2$, et TiO_2 / SiO_2 . Certaines de ces compositions polymères thermoplastiques ainsi additivées possèdent un degré de matité qui n'avait encore jamais été observé jusqu'alors avec les techniques divulguées dans l'art antérieur, à taux de charge égal.

25 [0039] Les compositions polymères thermoplastiques pouvant être utilisées dans le cadre de la présente invention comprennent une matrice polymère thermoplastique composée d'un ou plusieurs polymères thermoplastiques. Il doit cependant être compris que toute matrice polymère connue de l'homme du métier peut être mise en œuvre dans le cadre de la présente invention.

30

[0040] À titre d'exemples de polymères thermoplastiques pouvant convenir comme matrice polymère dans le cadre de la présente invention, on peut citer : les polylactones telles que la poly(pivalolactone), la poly(caprolactone) et les polymères de la même famille ; les polyuréthanes obtenus par réaction entre des diisocyanates

comme le 1,5-naphtalène diisocyanate; le p-phénylène diisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le 2,4-toluène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3-diméthyl-4,4'-biphényl diisocyanate, le 4,4'-diphénylesopropylidène diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl diisocyanate, le 5 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphényl diisocyanate, le dianisidine diisocyanate, le toluidine diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane et composés de la même famille et les diols à longues chaînes linéaires comme le poly(tétraméthylène adipate), le poly(éthylène adipate), le poly(1,4 -butylène adipate), le poly(éthylène succinate), le 10 poly(2,3-butylène succinate), les polyéther diols et composés de la même famille; les polycarbonates comme le poly[méthane-bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl)carbonate], le poly[diphénylméthane-bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane-bis(4-phényl)carbonate] et polymères de la même famille; les polysulfones; les polyéthers; les polycétones; les polyamides comme le poly(acide 4- 15 aminobutyrique), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohexanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthylhexaméthylène téraphthalamide), le poly(méthaphénylène isophthalamide), le poly(p-phénylène téraphthalamide), et polymères de la même famille; les polyesters comme le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate), le poly(1,4- 20 cyclohexane diméthylène téraphthalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxybenzoate), le poly(1,4-cyclohexylidènediméthylène téraphthalate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téraphthalate), le polyéthylène téraphthalate, le polybutylène téraphthalate et les polymères de la même famille; les poly(oxydes d'arylène) comme le poly(oxyde de 2,6-diméthyl-1,4-phénylène), le poly(oxyde de 2,6-diphényl-1,4- 25 phénylène) et les polymères de la même famille; les poly(sulfures d'arylène) comme le poly(sulfure de phénylène) et les polymères de la même famille; les polyétherimides; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme le poly(acétate de vinyle), le poly(alcool vinylique), le poly(chlorure de vinyle), le poly(vinylbutyral), le poly(chlorure de vinylidène); les copolymères éthylène-acétate de vinyle, et les polymères de la 30 même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs copolymères comme le poly(acrylate d'éthyle), le poly(acrylate de n-butyle), le poly(méthacrylate de méthyle), le poly(méthacrylate d'éthyle), le poly(méthacrylate de n-butyle), le poly(méthacrylate de n-propyle), le poly(acrylamide), le poly(acrylonitrile), le poly(acide acrylique); les copolymères éthylène-acide acrylique, les copolymères éthylène-alcool

vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle - styrène, les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille ; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène), et les polymères de la même famille ; les ionomères ; les poly(epichlorohydrines) ; les poly(uréthane)s tels que produits de polymérisation de diols comme la glycérine, le triméthylol-propane, le 1,2,6-hexanetriol, le sorbitol, le pentaérythritol, les polyéther-polyols, les polyester-polyols et composés de la même famille avec des polyisocyanates comme le 2,4-tolylène diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate et les composés de la même famille ; et les polysulfones telles que les produits de réaction entre un sel de sodium du 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane et de la 4,4'-dichlorodiphénylsulfone ; les résines furane comme le poly(furane) ; les plastiques cellulose-ester comme l'acétate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose, propionate de cellulose et les polymères de la même famille ; les silicones comme le poly(diméthylsiloxane), le poly(diméthylsiloxane co-phénylméthylsiloxane), et les polymères de la même famille ; et les mélanges d'au moins deux des polymères précédents.

20

[0041] Selon une variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique est un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles ou H sont par exemple décrits dans les documents 25 FR 2 743 077, FR 2 779 730, US 5 959 069, EP 0 632 703, EP 0 682 057 et EP 0 832 149.

30

[0042] Selon une autre variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique de l'invention est un polymère de type arbre statistique, de préférence un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de structure arbre statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans le document WO 99/03909.

[0043] La matrice thermoplastique telle que définie dans le cadre de la présente invention peut également être une composition comprenant un polymère

thermoplastique linéaire et un polymère thermoplastique étoile, H et/ou arbre tels que décrits ci-dessus.

[0044] Au sens de la présente invention, les compositions polymères

5 thermoplastiques peuvent également comprendre un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298. Bien entendu, les compositions citées dans cette description peuvent également comprendre toute combinaison de polymère thermoplastique étoile, H, arbre, copolyamide hyperbranché décrit ci-dessus.

10 **[0045]** Comme autre type de matrice polymère pouvant être mise en oeuvre dans le cadre de l'invention, on peut citer les polymères thermostables : ces polymères sont de préférence infusibles ou présentent un point de ramollissement supérieur à 180°C, de préférence supérieur ou égal à 200°C, voire supérieur.

15 **[0046]** Ces polymères thermostables peuvent par exemple être choisis parmi les polyamides aromatiques, les polyamides imide tels que les polytrimellamide-imide, ou les polyimides tels que les polyimides obtenus selon le document EP 0119185, connus dans le commerce sous la marque P84. Les polyamides aromatiques peuvent être tels que décrits dans le brevet EP 0360707. Ils peuvent être obtenus selon le procédé 20 décrit dans le brevet EP 0360707.

25 **[0047]** Parmi les matrices polymères, on préfère tout particulièrement les matrices à base de polyamide et en particulier de polyamides semi-cristallins, tels que le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 4, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, les polyamides semi-aromatiques obtenus à partir d'acide téréphthalique et/ou isophthalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL; les polyesters tels que le PET, le PBT, le PTT; les polyoléfines tels que le polypropylène, le polyéthylène; les polyamides aromatiques, les polyamide imide ou les polyimides; les latex tels que les latex acryliques et uréthane; 30 le PVC, la viscose, la cellulose, l'acétate de cellulose; leurs copolymères et alliages.

[0048] Les compositions polymères thermoplastiques peuvent en outre contenir tous les autres additifs pouvant être utilisés, par exemple des charges de renfort, des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, ainsi que d'autres agents de matié,

comme par exemple tels que ceux définis dans la présente invention, ainsi que d'autres agents connus de l'homme du métier.

[0049] Un autre objet de la présente invention concerne le procédé de préparation des compositions polymères thermoplastiques comprenant un mélange de charges minérales telles que défini précédemment comme agent de matité. Les diverses charges peuvent être ajoutées dans la composition polymère selon tous moyens connus de l'homme du métier. Parmi ceux-ci, on préfère cependant l'addition des charges par alimentation dans la veine fondu de la matrice ou de la composition polymère, ou bien encore au moyen d'un mélange maître ("master-batch" en langue anglaise).

[0050] Selon un autre aspect, il peut également être envisagé, voire approprié, de combiner ces deux derniers modes d'alimentation, alimentation en veine fondu et mélange-maître.

[0051] Selon une variante du procédé d'addition des charges minérales selon l'invention, celles-ci peuvent être ajoutées de manière séparée, selon un ou plusieurs des modes d'alimentation exposés ci-dessus. Ainsi, par exemple, une charge pourra être alimentée en veine fondu, tandis que l'autre sera alimentée par l'intermédiaire d'un mélange-maître.

[0052] Le mélange-maître sera préparé de telle sorte qu'il contienne une quantité de charges minérales de matité comprise entre 10% et 60% en poids, de préférence entre 20% et 50% en poids, avantageusement entre 30% et 40% en poids.

[0053] Les compositions de polymères thermoplastiques comprenant un mélange de charges minérales à raison de plus de 0,5% en poids, de préférence de plus de 1% en poids, de préférence encore de plus de 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition, comme agent de matité et telles que définies précédemment, sont nouvelles et à ce titre forment également un autre objet de la présente invention.

[0054] Sont exclues toutefois de la présente invention les compositions dont la matrice comprend un polyester à laquelle est ajouté un mélange binaire de charges

minérales composé de TiO_2 et de ZnS . De telles compositions sont divulguées dans le brevet US 6 071 612 discuté plus haut dans la présente description.

5 [0055] Parmi les compositions ci-dessus, on préfère celles comprenant les mélanges spécifiques de charges minérales choisis parmi ZnS / TiO_2 , ZnS / SiO_2 , $ZnS / SiO_2 / TiO_2$, et TiO_2 / SiO_2 , à l'exception des compositions polymères à matrice polyester comprenant un mélange binaire de dioxyde de titane et de sulfure de zinc.

10 [0056] On préfère encore les compositions polymères thermoplastiques à matrice polyamide comprenant, en tant qu'agent de matité un mélange de charges minérales choisies parmi ZnS / TiO_2 , ZnS / SiO_2 , $ZnS / SiO_2 / TiO_2$, et TiO_2 / SiO_2 , les mélanges à base de sulfure de zinc étant tout particulièrement préférés, notamment les mélanges binaires à base de sulfure de zinc, et notamment le mélange ZnS / TiO_2 .

15 [0057] Il a ainsi été découvert que les compositions polymères thermoplastiques comprenant un mélange de charges minérales tels que définis précédemment, présentent un degré de matité tout à fait intéressant.

20 [0058] En outre, du fait de l'effet synergique surprenant observé notamment avec des mélanges de charges minérales choisies parmi le dioxyde de titane, le sulfure de zinc, le sulfate de baryum et la silice, le degré de matité observé est comparable ou supérieur aux degrés de matité observés pour des compositions polymères thermoplastiques similaires comprenant une quantité égale d'agent de matité, cet agent de matité ne comprenant qu'une seule des charges minérales listées ci-dessus.

25 [0059] La présente invention concerne également les articles et notamment les fils, fibres et filaments obtenus à partir des compositions décrites ci-dessus, dans lesquelles le mélange des charges minérales selon l'invention a été utilisé. En effet, ces compositions peuvent être mises en forme d'articles moulés, par exemple par injection ou par extrusion. Elles peuvent également être mises en forme de fils, fibres et filaments par filage.

[0060] Dans le cas des fils, fibres et filaments, ceux-ci peuvent être obtenus par exemple par filage en fondu, ou par filage par voie humide, des compositions

additivées par le mélange de charges selon l'invention. Les compositions sont alors de préférence préparées par introduction des charges minérales dans le polymère fondu dans un dispositif de mélange, par exemple en amont d'un dispositif de filage. Elles peuvent également être réalisées par introduction des charges minérales dans une 5 solution de polymère, par exemple en amont d'un dispositif de filage par voie humide.

[0061] Par filage des compositions de l'invention, on peut obtenir par exemple des fils multifilamentaires continus, des fibres courtes ou longues, des monofilaments, des 10 filés de fibres, des nappes, des rubans, des câbles etc. Il peut s'agir également de fils continus gonflants (BCF : "Bulk Continuous Filament"), utilisés notamment pour la fabrication de revêtements textiles, tels que les moquettes et tapis.

[0062] Tous les traitements classiques dans le domaine textile peuvent être 15 appliqués aux fils, fibres et filaments obtenus à partir des compositions polymères thermoplastiques présentées dans le cadre de l'invention, tels que l'étrage, la texturation, la teinture etc. Dans le domaine des fils, fibres, filaments textiles, la faible taille des particules des charges minérales utilisées comme agents de matité -de l'ordre du micromètre, voire inférieure au micromètre, par exemple de l'ordre de 20 0,3 µm- est un avantage dans les procédés de filage notamment.

[0063] L'invention concerne également des articles obtenus à partir des fils, fibres, filaments décrits ci-dessus. De tels articles peuvent être obtenus notamment à partir d'un seul type de fils, fibres, filaments ou au contraire à partir d'un mélange de fils, 25 fibres, filaments de types différents.

[0064] L'article comprend au moins en partie des fils, fibres, filaments obtenus à partir des compositions polymères thermoplastiques présentées dans le cadre de l'invention. L'article peut également comprendre d'autres types de fils, fibres ou filaments -par exemple des fils, fibres, filaments ne contenant pas de mélange de 30 charges minérales selon l'invention-. Pour un type donné de fils, fibres ou filaments, des fils, fibres ou filaments de natures différentes peuvent être utilisés dans l'article de l'invention.

[0065] Comme articles, on peut citer par exemple des articles tissés, non tissés, tricotés. La présente invention concerne également les articles composites, c'est-à-dire les articles à plusieurs composants. Ces composants peuvent être par exemple des fibres courtes, des supports, des articles, par exemple des articles textiles obtenus à 5 partir de fils, fibres, filaments tels que des articles non tissés etc.

[0066] Comme articles textiles composites, on peut citer par exemple les surfaces floquées dont les principaux composants sont généralement des fibres courtes, un adhésif ou une colle, et un support. On peut citer également les surfaces touffetées 10 utilisées notamment dans les moquettes, les revêtements d'ameublement ou muraux etc., dont les principaux composants sont généralement des fils, fibres, filaments ou des articles obtenus à partir de fils, fibres, filaments, un support, et éventuellement un adhésif ou colle.

15 [0067] Dans une surface floquée par exemple, l'agent de matité -i.e. le mélange de charges minérales selon la présente invention- est présent dans les fibres de la surface floquée et peut également être présent dans la colle ou adhésif utilisé pour le flocage et/ou dans le support de la surface floquée.

20 [0068] Les compositions, articles, articles textiles, fils, fibres et filaments, éventuellement composites, peuvent être mis en œuvre dans la fabrication de tout produit pour lequel on recherche une grande matité, en particulier une matité supérieure à celle observée jusqu'à présent par utilisation de dioxyde de titane, voire une matité encore plus importante non divulguée à la date de la présente invention.

25 [0069] Les compositions polymères thermoplastiqués selon la présente invention trouvent une utilisation tout particulièrement intéressante dans la préparation de surfaces floquées possédant une très grande matité.

30 [0070] Outre la grande matité observée, l'utilisation de mélanges de charges minérales selon l'invention présente de nombreux autres avantages, et notamment des avantages économiques qui peuvent être non négligeables, en particulier lorsque du dioxyde titane utilisé d'ordinaire comme agent de matité peut être remplacé en totalité ou en partie par une ou plusieurs autres charges minérales moins onéreuses.

[0071] L'homme du métier dispose ainsi, grâce la présente invention, de moyens plus économiques permettant d'obtenir une matité de compositions polymère thermoplastiques encore plus importante.

5

[0072] De plus, il est bien connu que le dioxyde de titane utilisé seul dans des compositions polymères thermoplastiques destinées à la réalisation de surfaces floquées entraîne une usure importante des couteaux venant sectionner les fibres.

10

[0073] Grâce à la présente invention, il est désormais possible, en utilisant un mélange de charges minérales tel que défini précédemment, de réduire considérablement l'usure des couteaux et ainsi la fréquence de remplacement desdits couteaux, et ce, tout en obtenant une matité au moins égale voire supérieure à celle obtenue par incorporation dans la composition polymère thermoplastique d'une quantité égale d'une seule charge minérale matifiante.

15

[0074] D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la vue des exemples ci-dessous donnés uniquement à titre indicatif.

20

EXEMPLES

Préparation des échantillons de fils de polyamide 6.6 additionné de mélanges de charges minérales.

a) Préparation des échantillons

On prépare des séries d'échantillons à base de polyamide contenant des mélanges ZnS / TiO₂ d'une part et SiO₂ / TiO₂ d'autre part.

Le polyamide 66 (PA66) mis en œuvre est un Polyamide 66 ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative (mesurée à une concentration de 10 g/L dans de l'acide sulfurique à 96%) de 2,6.

Le ZnS utilisé (commercialisé par Sachtleben) a une granulométrie centrée autour de 0,35 µm.

Le TiO₂ utilisé est commercialisé sous le nom de 1074[®] par la société Kronos.

La silice (SiO₂) utilisée est commercialisée sous le nom de Aerosil R812[®] par la société Degusa.

L'incorporation de l'agent de matité (mélange des charges minérales comme indiqué ci-dessus) dans le PA66 se fait :

- soit par mélange de l'agent de matité sous forme de poudre avec le polymère broyé ;
- 5 - soit par l'intermédiaire d'un mélange maître (MM) à base polyamide comportant 30% en poids d'agent de matité, puis mélange du PA66 avec le mélange maître, le PA66 et le MM étant chacun sous forme de granulés.

Dans chacun des cas, le mélange est introduit dans un dispositif d'extrusion qui assure le mélange en phase fondu. Le taux d'incorporation de la totalité des charges minérales est fixé à 1,5%, 2% et 3% dans le cas du mélange $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ et à 10 2%, 2,5% et 3% dans le cas du mélange $\text{ZnS} / \text{TiO}_2$.

b) Préparation pour filage

Le mélange fondu est ensuite filé avec une température en tête de filière de 15 285°C environ, refroidi à l'air (20°C, humidité relative 65%), appelé avec une vitesse de bobinage de 800 m/min de manière à obtenir un fil continu multifilamentaire. Ce fil continu multifilamentaire est étiré pour obtenir un allongement à la rupture de l'ordre de 80%. Le multifilament ou fil ainsi obtenu est constitué de 20 brins et le diamètre du brin est d'environ 20 μm .

20 La filière utilisée est une filière à 20 trous, de section ronde.

Le titre au brin sur produit fini est de 2,3 dtex.

Description du test d'évaluation visuelle de la matité des surfaces floquées.

a) Préparation d'une surface floquée

25 On prépare des surfaces floquées à l'aide de chacun des échantillons obtenus précédemment (3 avec $\text{ZnS} / \text{TiO}_2$ et 3 avec $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$).

Les fils continus sont coupés sous forme de fibres de 1 mm de longueur. Les fibres sont soumises à un traitement d'activation à base de tannin / sulfate d'aluminium.

30 Les fibres sont ensuite floquées sur un tissu noir polyester/coton (substrat format A4) enduit de l'adhésif Tubvinyl 235SL® + 4% en poids Tubassist Fix 102W® (commercialisés par la société CHT) sur une épaisseur de 15/100^{ème} mm.

La surface floquée ainsi obtenue est ensuite teinte en plein bain avec 3% en poids par rapport au poids des fibres de Noir Irgalan® RBLN (commercialisé par la société CIBA).

b) *Évaluation de la matité*

La matité est évaluée visuellement par un panel d'un groupe déterminé de 7 personnes au minimum (contrôleurs).

5 Chaque test est effectué par évaluation comparative des surfaces floquées (3 au maximum), posées sur un rouleau de tissu noir, en extérieur et par temps ensoleillé.

Les surfaces présentées devant les contrôleurs sont dénuées de toute marque distinctive susceptible d'influencer l'évaluation.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau (I) suivant :

10

-- Tableau (I) --
Évaluation de la matité

Tableau (Ia) : Mélange TiO_2/SiO_2

15

TiO_2/SiO_2		Charges totales (%)		
		1,5	2	3
	0:100	0	0	1
	50:50	1	1	3
	100:0	1	1	3

Tableau (Ib) : Mélange ZnS/TiO_2

20

ZnS/TiO_2		Charges totales (%)		
		2	2,5	3
	0:100	1	2	3
	25:75	2	4	5
	50:50	2	4	5
	75:25	2	4	5
	100:0	1	3	4

La matité est évaluée sur une échelle de 0 à 5, indiquant un degré de matité allant de faible à très élevé, respectivement.

La lecture de ces résultats indique qu'à faible taux de charges totales (1,5%), le mélange silice/dioxyde de titane produit déjà une matité comparable à celle obtenue avec le dioxyde de titane seul.

Cet effet est confirmé lorsque le taux de charges totale augmente.

- 5 En outre on peut également observer une synergie entre les deux charges minérales dioxyde de titane et sulfure de zinc, par exemple, puisque dès 2% de charges totales, la matité obtenue avec ce mélange est supérieure dans tous les cas à la matité obtenue – à quantité égale de charges – avec le sulfure de zinc seul, mais aussi avec le dioxyde de titane seul.
- 10 La présente invention montre ainsi clairement qu'il est possible d'obtenir, grâce à des mélanges d'agents de matité, des degrés de matités encore jamais atteints avec une quantité égale d'un seul agent de matité.

REVENDICATIONS

5 1. Utilisation d'un mélange de charges minérales comme additif dans des compositions polymères thermoplastiques afin d'en améliorer le degré de matité, caractérisée en ce que le mélange comprend au moins deux charges minérales choisies parmi le sulfure de zinc, le dioxyde de titane, le sulfate de baryum, la silice, l'oxyde d'alumine, le kaolin, le carbonate de calcium, le sulfate de calcium et les argiles matifiantes.

10

15 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange comprend au moins deux charges minérales choisies parmi le sulfure de zinc, le dioxyde de titane, le sulfate de baryum, et la silice.

20 3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le mélange comprend deux charges minérales.

25 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le mélange de charges minérales est choisi parmi les mélanges comprenant du sulfure de zinc et du dioxyde de titane, du sulfure de zinc et du sulfate de baryum, du sulfure de zinc et de la silice, et ceux comprenant du dioxyde de titane et de la silice.

30

25 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le mélange de charges minérales comprend du dioxyde de titane et du sulfure de zinc.

35 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la proportion en poids du mélange de charges minérales par rapport au poids total de la composition polymère est supérieure à 1,5%, de préférence supérieure ou égale à 2%, de préférence encore supérieure ou égale à 2,5% en poids.

40

35 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la proportion en poids du mélange de charges minérales par rapport au poids

total de la composition polymère est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 7%, avantageusement inférieure à 4% en poids.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle les charges minérales sont présentes dans des mélanges binaires dans des proportions en poids variant de 1:99 à 99:1, de préférence de 20:80 à 80:20, notamment de 40:60 à 60:40, plus spécifiquement dans des proportions en poids de l'ordre de 50:50.
- 10 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère thermoplastique composant la matrice thermoplastique de la composition polymère est choisi parmi les polylactones, les polyuréthanes, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers, les polycétones, les polyamides, les polyesters, les poly(oxydes d'arylène), les poly(sulfures d'arylène), les polyétherimides, 15 les polymères vinyliques et leurs copolymères, les copolymères éthylène-acétate de vinyle, les polymères et copolymères acryliques, les polyacrylates et leurs copolymères, les polyoléfines, les ionomères, les poly(epichlorohydrines), poly(uréthane)s, les polysulfones, les résines furane, les plastiques cellulose-ester, les silicones et les mélanges d'au moins deux des polymères précédents.
- 20 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère thermoplastique composant la matrice thermoplastique de la composition polymère est à base de polyamide.
- 25 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère thermoplastique composant la matrice thermoplastique de la composition polymère est un polyamide choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 4, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, et les polyamides semi-aromatiques obtenus à partir d'acide téraphthalique et/ou 30 isophthalique.
12. Composition polymère thermoplastique comprenant plus de 0,5% en poids, de préférence de plus de 1% en poids, de préférence encore de plus de 1,5% en poids d'un mélange de charge minérales, caractérisée en ce que le mélange comprend au

moins deux charges minérales choisies parmi le sulfure de zinc, le dioxyde de titane, la silice, l'oxyde d'alumine, le kaolin, le carbonate de calcium, le sulfate de calcium et les argiles matifiantes, à l'exception des compositions polymères à matrice polyester comprenant un mélange binaire de dioxyde de titane et de sulfure de zinc.

5

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange de charges minérales choisi parmi ZnS / TiO_2 , ZnS / SiO_2 , $ZnS / SiO_2 / TiO_2$, et TiO_2 / SiO_2 , à l'exception des compositions polymères à matrice polyester comprenant un mélange binaire de dioxyde de titane et de sulfure de zinc.

10

14. Article obtenu à partir d'une ou plusieurs compositions selon la revendication 12 ou la revendication 13.

15. Article selon la revendication 14 sous forme de fibres fils, fibres ou filaments.

15

16. Surface floquée de grande matité comprenant un ou plusieurs articles tels que définis dans l'une quelconque des revendications 14 ou 15.

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601



Vos références pour ce dossier (facultatif)	GB BFF 03L0064																														
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL																															
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)																															
CHARGES MINERALES DESTINEES A AMELIORER LA MATITE DES POLYMERES THERMOPLASTIQUES																															
LE(S) DEMANDEUR(S) :																															
RHODIA PERFORMANCES FIBRES																															
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :																															
<table border="1"> <tr> <td>1 Nom</td> <td>REFINETTI</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td>Sergio</td> </tr> <tr> <td>Adresse</td> <td>Rue Alameda Casa Branca N° 685 Apt 11 CEP 01408-0001</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>1 1 1 1 1 SAO PAULO SP - BRESIL</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td>2 Nom</td> <td>DURAND</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td>Roland</td> </tr> <tr> <td>Adresse</td> <td>Rue 335, rue Garibaldi</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>16 9 0 0 7 LYON</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td>3 Nom</td> <td>KOSCHER</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td>Arnaud</td> </tr> <tr> <td>Adresse</td> <td>Rue Chemin des deux maisons, 69 E32</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>1 1 2 0 0 BRUXELLES - BELGIQUE</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> </table>		1 Nom	REFINETTI	Prénoms	Sergio	Adresse	Rue Alameda Casa Branca N° 685 Apt 11 CEP 01408-0001	Code postal et ville	1 1 1 1 1 SAO PAULO SP - BRESIL	Société d'appartenance (facultatif)		2 Nom	DURAND	Prénoms	Roland	Adresse	Rue 335, rue Garibaldi	Code postal et ville	16 9 0 0 7 LYON	Société d'appartenance (facultatif)		3 Nom	KOSCHER	Prénoms	Arnaud	Adresse	Rue Chemin des deux maisons, 69 E32	Code postal et ville	1 1 2 0 0 BRUXELLES - BELGIQUE	Société d'appartenance (facultatif)	
1 Nom	REFINETTI																														
Prénoms	Sergio																														
Adresse	Rue Alameda Casa Branca N° 685 Apt 11 CEP 01408-0001																														
Code postal et ville	1 1 1 1 1 SAO PAULO SP - BRESIL																														
Société d'appartenance (facultatif)																															
2 Nom	DURAND																														
Prénoms	Roland																														
Adresse	Rue 335, rue Garibaldi																														
Code postal et ville	16 9 0 0 7 LYON																														
Société d'appartenance (facultatif)																															
3 Nom	KOSCHER																														
Prénoms	Arnaud																														
Adresse	Rue Chemin des deux maisons, 69 E32																														
Code postal et ville	1 1 2 0 0 BRUXELLES - BELGIQUE																														
Société d'appartenance (facultatif)																															
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.																															
DATE ET SIGNATURE(S) DÉMANDEUR(S) DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)																															
24 juin 2004 CABINET LAVOIX Alain COLOMBET CPI N° 95-0306																															



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.